

51

Int. Cl. 2:

**C 07 C 91/06**

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 07 C 89/00

C 07 C 87/16

C 07 C 85/08

**DEUTSCHES PATENTAMT**



**DT 26 18 580 A 1**

11

# **Offenlegungsschrift 26 18 580**

21

Aktenzeichen:

P 26 18 580.8

22

Anmeldetag:

28. 4. 76

43

Offenlegungstag:

10. 11. 77

31

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Methylgruppen enthaltenden tertiären Aminen

71

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

72

Erfinder:

Hoffmann, Herwig, Dipl.-Chem. Dr., 6710 Frankenthal;  
Merkel, Karl, Dr., 6700 Ludwigshafen;  
Toussaint, Herbert, Dipl.-Chem. Dr., 6710 Frankenthal;  
Voges, Dieter, Dipl.-Chem. Dr., 6800 Mannheim

**DT 26 18 580 A 1**

2618580

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von ein- oder mehrwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen tertiären Aminen, die wenigstens eine an Stickstoff gebundene Methylgruppe tragen, durch Umsetzung ein- oder mehrwertiger primärer oder sekundärer aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Amine mit Formaldehyd und Wasserstoff in flüssiger Phase an einem fest angeordneten Hydrierkatalysator, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung an einem im wesentlichen trägerfreien Katalysator vornimmt, der wenigstens 60 % Kobalt und etwa 10 bis 30 % Kupfer enthält, wobei bis zu 20 % des Kobalts durch Nickel ersetzt sein können und man das Reaktionsgemisch in einem Flüssigkeitskreislauf durch den Hydrierreaktor führt und eine Reaktionstemperatur von etwa 110°C nicht überschreitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Formaldehyd in Form einer Lösung und das Amin dem Flüssigkeitskreislauf getrennt zuführt.

BASF Aktiengesellschaft

h

709845/0291

ORIGINAL INSPECTED

2

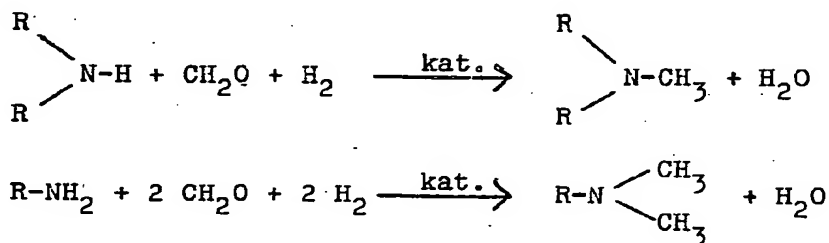
Unser Zeichen: O.Z. 31 968 Mu/DK

6700 Ludwigshafen, 26.4.1976

# Verfahren zur Herstellung von Methylgruppen enthaltenden tertiären Aminen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von ein- oder mehrwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen tertiären Aminen, die wenigstens eine an Stickstoff gebundene Methylgruppe tragen, durch Umsetzung ein- oder mehrwertiger primärer oder sekundärer aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Amine mit Formaldehyd und Wasserstoff in flüssiger Phase an einem fest angeordneten Hydrierkatalysator.

Die hydrierende N-Methylierung - so wird die vorgenannte Umsetzung oft genannt - kann durch folgende allgemeine Reaktionsgleichungen beschrieben werden:



wobei R einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest bedeutet. Es versteht sich, daß die durch die Gleichungen beschriebene Reaktion am gleichen Aminmolekül mehrfach stattfinden kann; in diesem Falle bedeutet wenigstens einer der Substituenten R einen zweiwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest, der eine weitere, gegebenenfalls ihrerseits einfach substituierte Aminogruppe trägt.

Tertiäre Amine sind technisch wichtige Stoffe, die z.B. als Polymerisations- bzw. Härtungskatalysatoren für die Härtung von Kunst-

709845/0291

stoffen der Polyurethanreihe, als Korrosionsinhibitoren und als Hilfsmittel für die Synthesegaswäsche verwendet werden. Besonders die leicht zugänglichen Methyl- und Dimethylamine werden verwendet.

Die hydrierende N-Methylierung mit Formaldehyd und Wasserstoff ist ein wichtiges Verfahren, um methylierte Amine zu erhalten. Vor allem Raney-Nickel und gelegentlich Platin werden dabei als Hydrierkatalysatoren erwähnt. Eine zusammenfassende Darstellung findet sich bei Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 11/1 (1957), Seiten 602, 603 und 641 - 647.

Allgemein sind als Hydrierkatalysatoren z.B. Katalysatoren auf der Grundlage von Nickel, Palladium, Rhodium, Rhenium, Platin, Ruthenium, sei es in Form von feinteiligen Suspensionen oder auf Träger, ferner Molybdän und Wolframkatalysatoren und Katalysatoren, die auf die Anwesenheit von Kobalt als wirksamem Metall aufgebaut sind, geeignet. Nach allgemeiner fachmännischer Erwartung sollten sie auch für die hydrierende N-Methylierung grundsätzlich geeignet sein. Die Katalysatoren werden in trägerfreier Form, z.B. als Raney-Nickel, wie auch auf Trägern aufgebracht verwendet; sie können sowohl Gemische der vorgenannten darstellen als auch Beimengungen enthalten, die für sich als Hydrierkatalysatoren unwirksam oder weniger wirksam sind, wie Eisen, Kupfer, Mangan, Chrom, Silber, Alkalimetalle bzw. deren Verbindungen, ferner Aluminium, Vanadium, Bor oder deren Verbindungen. Als Träger sind insbesondere Aluminiumoxide bekannt, ferner Silikate, Bimsstein, Ton, Kohle usw.

Es ist weiter bekannt, hydrierende Verfahren absatzweise oder fortlaufend bei Temperaturen zwischen 40 und 200°C und Drucken bis zu 500 bar durchzuführen.

Bei der absatzweisen Methode ist die Verwendung von Autoklaven und suspendierbaren Katalysatoren, z.B. Raney-Kobalt oder Raney-Nickel üblich.

Bei der fortlaufenden Methode gilt die Verwendung druckfester, zylindrischer Rohrreaktoren, die mit dem Katalysator in Form von

709845/0291

strang- oder kugelförmigen Kontaktkörnern gefüllt sind, als günstiges Verfahren. Die Ausgangsstoffe oder deren vorreagierte Gemische werden dabei am Boden oder am Kopf des Reaktors eingepumpt; diese Methoden werden oft als Riesel- und Sumpfverfahren unterschieden.

Es liegt nahe, bei der Übertragung der absatzweisen hydrierenden N-Methylierung auf ein kontinuierlich (fortlaufend) betriebenes Verfahren geeignete Kobalt- oder Nickel-Festbettkatalysatoren zu verwenden.

Bei großen Anlagen, insbesondere bei Verwendung von Hydrierreaktoren mit einem Volumen von über 100 Litern zeigt sich aber ein schwerwiegender Nachteil: in Form von z.B. Pillen oder Strängen eingesetzte trägerfreie Katalysatoren behalten zwar die volle Aktivität und Selektivität (man erreicht Ausbeuten und Umsätze von über 95 % der berechneten), sie neigen jedoch zum Zerfall und werden dann mit der Zeit aus dem Reaktor pulverförmig ausgeschwemmt. Dadurch werden die nachfolgenden Apparateteile funktionsunfähig und im Hydrierreaktor rutscht die Kontaktfüllung infolge der Volumenverminderung zusammen; der resultierende Druckanstieg führt regelmäßig zum Stillstand der Anlagen.

Die Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens wird unter anderem durch die Lebensdauer bzw. die Leistung des Kontaktes L bestimmt und kann somit mindestens zum Teil durch folgende Beziehung beschrieben werden:

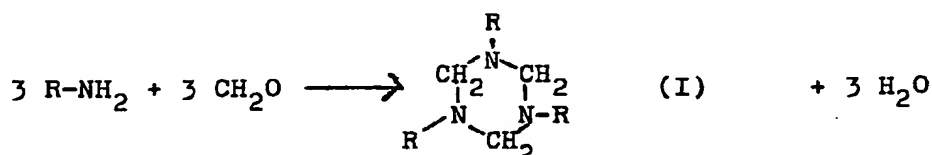
$L = M/K$ , wobei M die Menge in Kilogramm des während einer Arbeitsperiode erzeugten Produkts und K die Menge des insgesamt vorhandenen Kontakts im Reaktor bedeutet.

Nach einer allgemeinen Betriebserfahrung wird bei den üblichen Aminen die Grenze der Wirtschaftlichkeit erreicht, wenn für L ein Wert von etwa 50 bis 100 unterschritten wird, d.h. wenn mit 1 kg Kontaktfüllung weniger als 50 bis 100 kg tertiäres Amin erzeugt werden.

Ein weiterer Nachteil der bisher bekannten Verfahren ist die Bildung von bis zu 3 % Ameisensäure, die wahrsch inlich durch die Cannizzaro'sche Reaktion aus Formaldehyd entsteht.

Die Ameisensäure bindet eine entsprechende Menge des Amins als Salz. Außerdem verursacht die Säure bzw. das Salz Korrosion im Reaktor und in den Leitungen.

Weiter tritt bei den bekannten Verfahren eine unerwünschte Polykondensationsreaktion auf nach der Modellgleichung



Bis zu 40 % des vorgelegten primären Amins können zu Hexahydrotriazinen vom Typ der Verbindung (I) umgesetzt werden. Bei mehrwertigen Aminen findet Polykondensation zu höhermolekularen Verbindungen statt.

Es ist Aufgabe der Erfindung, die vorerwähnten Nachteile möglichst zu überwinden.

Es wurde gefunden, daß die kontinuierliche Herstellung tertiärer Amine der eingangs bezeichneten Art unter weitgehender Vermeidung der vorgenannten Nachteile gelingt und die Ausbeute an tertiärem Amin auf über 97 % der berechneten, bezogen auf das eingesetzte Amin, gesteigert werden kann, wenn man die Umsetzung an einem im wesentlichen trägerfreien Katalysator vornimmt, der wenigstens 60 % Kobalt und etwa 10 bis 30 % Kupfer enthält, wobei man das Reaktionsgemisch in einem Flüssigkeitskreislauf durch den Hydrierreaktor führt und eine Reaktionstemperatur von etwa 110°C nicht überschreitet. Im allgemeinen wird aber zur Erzielung einer ausreichenden Reaktionsgeschwindigkeit eine Mindesttemperatur von etwa 50°C benötigt.

Es ist besonders zweckmäßig, wenn man wäßrige 10 bis 50%ige, vorzugsweise 30 - 40%ige Formaldehydlösung verwendet und die gesamte Zulaufmenge von Formaldehydlösung und Amin im Bereich von 0,1 bis 2,0 l, vorzugsweise 0,5 bis 1,2 l, je Liter Kontaktraum und Stunde wählt. Die getrennte Zufuhr der Reaktionsteilnehmer, z.B. in den außerhalb des Reaktionsraums verlaufenden Zweig des Flüssigkeitskreislaufs, ist von besonderem Vorteil, wenn man Nebenreaktionen vermeiden will.

Vorteilhaft ist es ferner, wenn der erwähnte Flüssigkeitsumlauf das zwei- bis zehnfache, vorzugsweise zwei- bis vierfache, der Summe der frisch zugeführten Produkte beträgt.

Die Umsetzung verläuft stöchiometrisch, jedoch ist ein Überschuß des einen oder anderen Reaktanten ohne großen Einfluß auf den Reaktionsablauf. Je Moläquivalent reaktionsfähigen, an Stickstoff gebundenen Wasserstoffs wird bei vollständigem Umsatz ein Mol Formaldehyd verbraucht. Zweckmäßig beträgt das stöchiometrische Verhältnis der beteiligten Gruppen etwa 1:0,9 bis 1:1,2.

In einzelnen Fällen kann durch einen Unterschuß an Formaldehyd eine teilweise N-Methylierung angestrebt werden. Im Überschuß angewandter Formaldehyd wird durch die Reaktionsbedingungen im allgemeinen nicht verändert.

Das Verfahren wird mit Erfolg angewendet bei der N-Methylierung von aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen ein- oder mehrwertigen primären oder sekundären Aminen. Diese Amine haben im allgemeinen 1 bis 30 Kohlenstoffatome und die vorhandenen Substituenten desamins können verzweigt oder geradlinig sein und gegebenenfalls chemisch indifferente Substituenten tragen. Als Beispiele seien genannt: Methylamin, Äthylamin, Cyclohexylamin, Octylamin, Stearylamin, Äthylendiamin, Hexamethylendiamin-(1,6), 1,4-Butandiol-bis-(3-aminopropyl)-äther, Nonadecandiamin-Isomerenmische, Diäthylentriamin, Dihexamethylentriamin und andere. Polyalkylen-polyamine, Piperazin, N-(3-aminopropyl)-piperazin, N-Methylpiperazin, Hexamethylenimin, Piperidin, Äthanolamin, Diäthanolamin,

Di-alkyl-amine, N-(3-aminopropyl)-äthylendiamin, Anilin, Toluylen-diamin, Naphthylamine.

Formaldehyd kann z.B. als wäßrige, wäßrig-alkoholische oder als Lösung z.B. in aliphatischen Alkoholen eingesetzt werden. Es ist vorteilhaft, eine Formaldehyd-Lösung in n-Butanol oder Isobutanol mit 25 bis 50 % Formaldehydgehalt zu verwenden.

Als Katalysatoren verwendet man solche, deren Hauptbestandteil Kobalt und Kupfer bilden. Ein Ersatz des Kobalts durch entsprechende Mengen an Nickel ist bis zu einer Menge von etwa 20 % Nickel, bezogen auf die Gesamtmasse möglich.

Der Katalysator kann in untergeordneten Mengen (bis herunter zur Nachweisbarkeitsgrenze) noch andere Stoffe enthalten, wie z.B. Chrom, Aluminium, Silber, Alkali- und/oder Erdalkalimetalle oder deren Verbindungen, Vanadium, Wolfram, Bor oder deren Verbindungen, Edelmetalle der Platinreihe, Phosphorsäure und besonders günstig Mangan und/oder Molybdän oder deren Verbindungen. Außerdem kann der Kontakt untergeordnete Mengen, z.B. bis zu 20 % Kieselsäure, Aluminiumoxid, Bims, Ton oder andere, gewöhnlich als Trägerstoffe bekannte Substanzen enthalten, ohne daß der Charakter als Vollkontakt verlorenght. Die zuletztgenannten Stoffe werden häufig in geringen Mengen als Hilfsmittel bei der Formung der Kontaktkörner zugesetzt. Sie tragen jedoch zur späteren Festigkeit der Kontaktkörner im Reaktionsraum, auf die es hier entscheidend ankommt, nicht bei.

Es ist zweckmäßig, die Oxide der vorgesehenen Bestandteile zu mischen oder aus Lösungen auszufällen, zu Pillen oder Strängen zu formen, einer Wärmebehandlung, z.B. bei 300 bis 1000°C zu unterwerfen und vor der Verwendung (z.B. bereits im Hydrierreaktor bei 200 bis 400°C) mit Wasserstoff zu reduzieren. Es ist besonders zweckmäßig, den Kontakt im Bereich von 250 bis 350°C mit Wasserstoff zu reduzieren, um maximale Festigkeit des Kontakts und gleichzeitig optimale Aktivität zu erreichen.



Die spezielle Betriebsweise ist ohne wesentlichen Einfluß auf den Erfolg. Zum Beispiel kann man die Temperatur zwischen 40 und 110°C und den Druck zwischen atmosphärischem und etwa 500 bar, vorzugsweise bei 100 - 200 bar, wählen; die Anwesenheit von gasförmigem Wasserstoff ist zwar üblich, jedoch kann man auch die Löslichkeit des Wasserstoffs ausnützen und das Reaktionsgemisch vor dem Eintritt in den Reaktor sättigen, so daß im Reaktor selbst gasförmiger Wasserstoff nicht unbedingt zugegen sein muß.

Bewährt hat sich folgendes praktisches Verfahren: Als Hydrierreaktor verwendet man ein senkrecht stehendes druckfestes zylindrisches Rohr, das mit dem zunächst oxidischen Kontakt in Form von Strängen gefüllt wird, eine mit Pumpe und Kühler ausgerüstete Verbindungsleitung zwischen dem oberen und unteren (Kopf- und Fuß-) ende trägt und einen Flüssigkeitsabscheider am Fußende.

Der Kontakt wird im Wasserstoffstrom bei 250 bis 350°C reduziert und anschließend in der erfindungsgemäßen Weise benutzt.

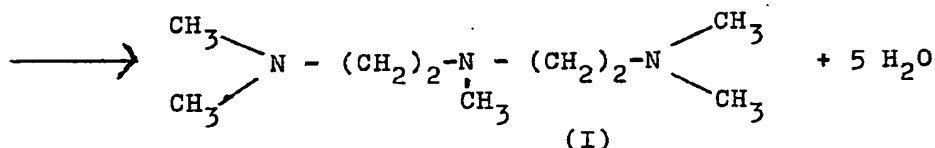
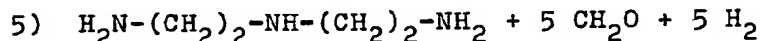
Dabei wird ein Reaktionsgemisch am Kopfende des Reaktors zusammen mit Wasserstoff zugeführt und am Fußende aus dem Abscheider entnommen. Während ein Teilstrom des Reaktionsgemischs, gegebenenfalls unter Zwischenkühlung, zum Kopfende zurückgeleitet wird, wird jeweils eine den frisch zugeführten Mengen an Reaktionsteilnehmern entsprechende Menge an Reaktionsgemisch entnommen und weiterverarbeitet. Wasserstoff wird im Überschuß verwendet und ebenfalls im Kreislauf geführt.

Es ist besonders zweckmäßig, die Formaldehydlösung und das Amin getrennt in diesen Flüssigkeitskreislauf und zwar zweckmäßig in Strömungsrichtung gesehen hinter der Abzweigstelle für das zu entnehmende Reaktionsgemisch zuzuführen.

Das entnommene Reaktionsgemisch wird im allgemeinen durch eine nachfolgende Destillation aufgetrennt, um das gewünschte Amin in reiner Form zu erhalten.

# Beispiel 1

Herstellung von N-Pentamethyl-diäthylentriamin  
nach der Gleichung



Ein senkrecht stehendes zylindrisches Hochdruckrohr aus V2A-Stahl, das einen Nutzinhalt von 100 l und ein Verhältnis von Höhe zu Durchmesser wie 40:1 aufweist, wird mit 125 kg eines rohen Kontakts gefüllt, der analytisch aus 60 % Kobaltoxid, 20 % Kupferoxid, 7 % Manganoxid, 4 % Molybdänoxid, 3 % Phosphorsäure und 0,2 % Natriumoxid zu 3 - 6 mm starken Strängen gepreßt besteht.

Der Kontakt wird bei einer bis auf 320°C ansteigenden Temperatur mit Wasserstoff reduziert.

Es werden dem Kopffende des Reaktors stündlich getrennt zugeführt: 10,3 kg Diäthylentriamin, 37,5 kg wäßrige 40-prozentige Formaldehydlösung, die 0,2 % Phosphorsäure enthält, sowie 1,1 kg gasförmiger Wasserstoff.

Gleichzeitig werden dem am Fußende befindlichen Druckabscheider jeweils 48,8 kg Reaktionsgemisch, das 35,5 % (I), 63 % Wasser und 1,4 % Methanol enthält, entnommen und jeweils 150 kg Reaktionsgemisch werden nach Abführung der Reaktionswärme dem Reaktorkopffende wieder zugeführt.

Im Reaktor wird eine Temperatur zwischen 80 und 105°C und ein Druck von 200 bar aufrechterhalten. Die vorgenannte Menge an Wasserstoff ist diejenige, die im stündlichen Durchschnitt ausreicht, um den erwähnten Druck aufrechtzuerhalten.

~~10~~  
Durch Destillation erhält man 16,9 kg (I) mit einem Siedepunkt (bei 100 mbar) von 85°C. Der Wassergehalt nach Fischer beträgt 0,2 %, die Reinheit nach GC-Analyse 99,3 %. Ferner werden 0,4 kg Destillationsrückstände gebildet, bei denen es sich um Polyamine handeln dürfte. Die rechnerische Ausbeute an (I) beträgt 98 %. Das Reaktionsgemisch enthält unter 0,1 % Ameisensäure.

Die Reaktion wird 101 Tage lang durchgehend unter im wesentlichen gleichbleibenden Betriebsbedingungen aufrechterhalten. Es werden in diesem Zeitraum insgesamt 40 t destilliertes Amin hergestellt, woraus sich eine Kontaktleistung von 320 kg Amin je kg Kontakt (als Oxidgewicht errechnet).

#### Vergleichsversuch zu Beispiel 1

Es wird entsprechend den Angaben des Beispiels 1 gearbeitet, jedoch ein Kontakt aus 95 % Co-oxid + 3 % Mn-oxiden verwendet. Die größtmögliche stündliche Produktion an Zielprodukt beträgt 16,3 kg mit einer Reinheit nach GC-Analyse von 96 %. Gleichzeitig wird ein Destillationsrückstand in einer stündlichen Menge von 0,8 kg gebildet. Die rechnerische Ausbeute an destilliertem Wertprodukt beträgt 92,0 %.

Bereits am 12. Tage der Betriebsperiode ist die Ausbeute auf 86 % abgesunken.

Am 18. Tage muß der Reaktor wegen zu hohen Druckabfalls abgestellt werden. Es zeigt sich, daß etwa 16 % des Kontakts zu einer feinkörnigen Masse zerfallen ist.

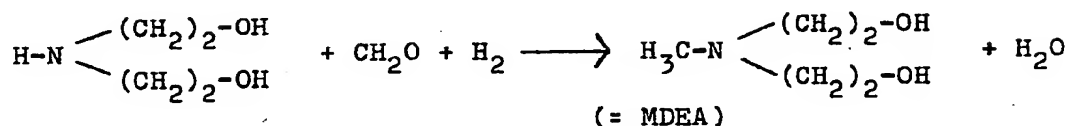
Es wurden in 18 Tagen insgesamt 5,8 t destilliertes Amin (I) hergestellt, die Kontaktleistung L beträgt 46 kg Amin je kg Kontakt.

- 10 - *nn*

O.Z. 31 968  
2618580

### Beispiel 2

Herstellung von N-Methyl-diäthanol-amin nach der Gleichung



Es werden nach den Angaben aus Beispiel 1 stündlich 91,7 kg Di-äthanolamin und 89 kg wäßrige 30-prozentige Formaldehydlösung verarbeitet.

Die Wasserstoffmenge wird so bemessen, daß im Reaktor ein Druck von 150 bar und eine Reaktionstemperatur von 60 bis 100°C aufrechterhalten wird.

Man erhält stündlich 182 kg einer wäßrigen Lösung von etwa 57 % MDEA in etwa 43 % Wasser. Die Nebenprodukte sind etwa 1 % Methanol und unter 0,1 % Ameisensäure.

Die Lösung wird durch Destillation aufgearbeitet; die Rohausbeute entspricht der rechnerisch möglichen, sie ist also quantitativ. Nach der Feindestillation werden je 100 kg Rohamin, 98 kg reines Amin mit einem Siedepunkt bei 8 mbar von 124°C gewonnen, d.h. 98 % der berechneten Menge, wobei die Reinheit des Destillats mindestens 99,1 % ist.

Der Reaktor läuft ohne Unterbrechung bei gleichbleibender Leistung 28 Tage, wobei 66 t destilliertes MDEA erhalten werden, d.h. die Kontaktleistung beträgt fast 530 kg je kg Kontakt. Die Prüfung ergibt, zudem, daß danach der Kontakt noch vollkommen aktiv und für weitere Betriebszyklen geeignet ist.

### Vergleichsversuch 2 (zu Beispiel 2)

Es wird anstelle des in Beispiel 2 verwendeten Kontakts ein Kontakt verwendet, der 95 % Kobaltoxid und 3 % Manganoxid enthält, und dem

709845/0291

- 12

O.Z. 31 968

2618580

im Vergleichsversuch verwendeten entspricht. Auch hier läßt die Kontaktaktivität stetig nach.

6. Tag der Hydrierperiode: Ausbeute an MDEA = 97 % d. Th.  
Reinheit = 99,0 %

10. Tag: Ausbeute an MDEA = 92 % d. Th.; Reinheit = 98,6 %

15. Tag: " " " = 86 % d. Th.; " = 97,1 %

18. Tag: " " " = 83 % d. Th.; " = 96,6 %

Am 20. Tag muß der Reaktor wegen zu geringer Ausbeute und Reinheit des MDEA abgestellt werden.

709845/0291

- 12 -